

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 19 日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/015156 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C22C 38/00, 38/38, H01M 8/02, 8/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010060
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-232367 2002 年 8 月 9 日 (09.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J F E
スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町 2 丁目 2 番
3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井手 信介
(IDE, Shinsuke) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区
内幸町 2 丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社

知的財産部内 Tokyo (JP). 石川 伸 (ISHIKAWA, Shin)
[JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町 二丁
目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社 知的財産部
内 Tokyo (JP). 高尾 研治 (TAKAO, Kenji) [JP/JP]; 〒
100-0011 東京都千代田区内幸町 二丁目 2 番 3 号
J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).
古君 修 (FURUKIMI, Osamu) [JP/JP]; 〒100-0011 東
京都千代田区内幸町 二丁目 2 番 3 号 J F E ス
チール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 福田 國夫
(FUKUDA, Kunio) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田
区内幸町 二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式會
社 知的財産部内 Tokyo (JP). 宮崎 淳 (MIYAZAKI, At-
sushi) [JP/JP]; 〒100-0011 東京都千代田区内幸町 二
丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社 知的財産部
内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒100-0011
東京都千代田区内幸町 二丁目 2 番 3 号 J F E スチ
ール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: METAL MATERIAL FOR FUEL CELL, FUEL CELL USING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING THE MATERIAL

(54) 発明の名称: 燃料電池用金属材料、それを用いた燃料電池および、その材料の製造方法

(57) Abstract: A metal material for an inter-connector of a solid oxide type fuel cell which has a chemical composition, in mass %: C: 0.20 % or less, Si: 0.02 to 1.0 %, Mn: 2.0 % or less, Cr: 10 to 40 %, Mo: 0.03 to 5.0 %, Nb: 0.1 to 3.0 %, provided that $0.1 \leq \text{Mo/Nb} \leq 30$, one or more selected from among Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr and Hf: 1.0 % in total, and the balance: Fe and inevitable impurities. The metal material is excellent in the resistance to oxidation, is improved in the resistance to exfoliation of an oxidized film due to the reduced growing rate of the oxidized film, has good electroconductivity, exhibits a reduced difference in thermal expansion between it and a suitable electrolyte, and can be produced at a low cost.

(57) 要約:

耐酸化性に優れかつ酸化皮膜の耐剥離性に優れてかつ良好な電気伝導性を有すると共に、電解質との熱膨張差が小さく、かつ、安価な固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料、それを用いた燃料電池および、その材料の製造方法を提供する。

具体的には、C : 0.20 mass%以下、Si : 0.02~1.0 mass%、Mn : 2.0 mass%以下、Cr : 10~40 mass%、Mo : 0.03~5.0 mass%、Nb : 0.1~3.0 mass%でかつ $0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$ を満し、さらに、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr および Hf の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 1.0 mass%以下添加することにより、酸化皮膜の成長速度を低減し、耐剥離性を改善する。



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

規則4.17に規定する申立て:

— すべての指定国のための先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii))

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

燃料電池用金属材料、それを用いた燃料電池および、その材料の製造方法

技術分野

本発明は、固体酸化物型燃料電池用金属材料に関し、特に、高温での使用中における耐酸化性と電気伝導性とを兼備した固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料（Fe—Cr 系合金材料）、それを用いた燃料電池および、その材料の製造方法に関するものである。また、本発明の金属材料は、耐酸化性の要求される固体酸化物型燃料電池の周辺部材やその他の燃料電池、熱交換器、改質器等にも適用することができる。

背景技術

燃料電池は、有害ガスの排出量が少なく、発電効率も高いため、大規模発電、コージェネレーションシステム、自動車用電源など、幅広い発電システムへの適用が期待されている。中でも、固体酸化物型燃料電池（固体電解質型燃料電池とも称する）は、700～1000℃で作動するもので、電極反応に触媒を用いる必要がないこと、石炭改質ガス等の多様な燃料ガスが使用できること、高温排熱を利用しガスタービンあるいは蒸気タービン等と組み合わせることなどの特徴を有し、次世代エネルギー源として注目されている。

この固体酸化物型燃料電池は、図1にその一例を示すように、電解質1、電極2と3およびインターコネクタ4（セパレータとも称される）から構成されており、通常、電解質1にはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)などのイオン伝導性固体電解質を用い、その両面に(La, Sr)MnO₃等の陽極(空気極)2およびNi/YSZ(Niとイットリア安定化ジルコニアのサーメット)等の陰極(燃料極)3を取り付けて、電解質1を隔壁として一方に水素ガス等の燃料ガス5、他方に空気等の酸化性ガス6を供給して電気を取り出している。そして、インターコネクタ4は、電解質1、陽極2、陰極3の3層からなる電解質—電極接合体を支持し、ガス流路7を形成するとともに、電流を流す役

目を有するものである。

かかる固体酸化物型燃料電池は、現在のところ、実用化のためには、なお多くの課題が残されている。特に、重要な構成材料であるインターコネクタ 4 には問題が多い。というのは、インターコネクタは、700～900℃という 1000℃近い高温で使用されるため、耐酸化性や電気伝導性のほか、電解質との熱膨張差が小さいこと等の特性が要求されるからである。

このような要求特性を満たすものとして、従来、(La, Sr)CrO₃ 等の導電性セラミックスが用いられてきた。しかし、セラミックスは、加工性が悪く、また高価であることから、燃料電池の大型化、実用化の面からは問題がある。そのため、代替材料として、安価で信頼性の高い金属材料によるインターコネクタの開発が進められている。

ところで、金属材料を高温で使用する場合には、表面が酸化されて、酸化皮膜を生じる。したがって、インターコネクタとして用いるためには、この酸化皮膜の成長が遅く、かつ剥離しないことが必要であり、さらにこの酸化皮膜は、電気伝導性を有すること、つまり耐高温酸化性と電気伝導性の 2 つの特性を兼備するものであることが必要である。

このような要求に応える技術として、例えば、特開平 6-264193 号公報には、固体酸化物型燃料電池用金属材料として、C : 0.1mass% 以下、Si : 0.5～3.0mass%、Mn : 3.0mass% 以下、Cr : 15～30mass%、Ni : 20～60mass%、Al : 2.5～5.5mass%、残部が実質的に Fe からなるオーステナイト系ステンレス鋼が開示されている。しかし、この金属材料は、Al と Cr を相当量含むために、Al 系酸化物を主体とした酸化皮膜を生成する。後述するように、Al 系酸化物は電気伝導性が低いことから、固体酸化物型燃料電池用インターコネクタに用いるには不適當である。さらに、オーステナイト系ステンレス鋼は、電解質 1 のイットリア安定化ジルコニア (20℃から 900℃までの熱膨張係数が $9\sim12\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) に比較して熱膨張係数が大きい (20℃から 900℃までの熱膨張係数が $16\sim20\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) ため、起動停止にともなって温度が変化する際に、熱膨張差によって電解質や電極に割れが生ずるおそれがある。また、高価な、Ni を 20～60mass% 添加する必要がある。

また、特開平 7-166301 号公報には、固体酸化物型燃料電池のインターコネクタとして、Fe : 60~82mass% および Cr : 18~40mass% からなる材料に、単電池（セル）の空気極との間の接触抵抗を低減する元素（La, Y, Ce または Al）を添加した技術が開示されている。しかし、このインターコネクタ材は、高温における長時間の使用に耐えるような耐酸化性は備えておらず、必然的に酸化皮膜の電気抵抗は増加するという問題がある。

また、特開平 7-145454 号公報には、固体酸化物型燃料電池用金属材料として、Cr : 5~30mass%、Co : 3~45mass%、La : 1mass% 以下、残部が実質的に Fe からなる材料が開示されている。しかし、耐酸化性、とくに酸化増量の面では十分な特性を有するものではない。

また、特開平 9-157801 号公報には、固体酸化物型燃料電池用インターコネクタ用鋼として、C : 0.2 mass% 以下、Si : 0.2~3.0 mass%、Mn : 0.2~1.0 mass%、Cr : 15~30 mass%、Y : 0.5 mass% 以下、REM : 0.2 mass% 以下、Zr : 1mass% 以下、残部が実質的に Fe からなる材料が開示されている。しかし、この材料も耐酸化性に関してスケールの剥離量の評価はされているが、酸化被膜の厚みの増加を抑制するのは不十分で、酸化皮膜の成長による電気抵抗の増加を避けられない。また、熱膨張係数の低減も不十分である。

さらに、特開平 10-280103 号公報には、固体酸化物型燃料電池用インターコネクタ用鋼として、C : 0.2 mass% 以下、Si : 3.0 mass% 以下、Mn : 1.0 mass% 以下、Cr : 15~30 mass%、Hf : 0.5 mass% 以下、残部が実質的に Fe からなる材料が開示されている。しかし、これもまた特開平 9-157801 号公報と同様に、耐酸化性に関してスケールの剥離量の評価はされているが、酸化被膜の厚みの増加を抑制するのは不十分で、酸化皮膜の成長による電気抵抗の増加を避けられない。また、熱膨張係数の低減も不十分である。

以上説明したように、従来開示された金属材料は、固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用としては、必ずしも十分な耐酸化性や電気伝導性を有するものではない。

さて、700~1000℃、特に、本発明が目標とする 700~900℃という環境で使用され

る固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料は、耐酸化性を保つためには、保護性酸化皮膜の形成が不可欠である。しかし、同時に電気伝導性が求められる部材でもあることから、その酸化物の電気伝導性ととも、酸化皮膜の薄膜化が必要である。

しかし、優れた保護皮膜を形成する Al 系の酸化物は、電気伝導度が低く、酸化皮膜の生成による電気抵抗の増加によってセルの性能は大きく低下する。そのため、Al を多く含む金属材料は、インターコネクタ用としては使用できない。また、Fe-Cr 合金を用い、電気伝導度の高い Cr 系の酸化皮膜を形成させる場合でも、皮膜の密着性はもちろんのこと、皮膜の成長速度を低減できなければ、本用途には適用できない。つまり、Fe-Cr 合金に単に REM などを添加しただけではインターコネクタ用としては不十分である。

本発明の目的は、700～900℃の高温において耐酸化性に優れること、即ち酸化速度が小さく、形成された酸化皮膜が耐剥離性に優れ、かつ良好な電気伝導性を有すると共に、電解質との熱膨張差が小さく、安価な固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料 (Fe-Cr 系合金) およびその金属材料用いた燃料電池を提供することにある。

発明の開示

固体酸化物型燃料電池インターコネクタとしては、電解質であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) との熱膨張差が少なく、かつ、電気伝導性にも優れた保護皮膜を形成することが求められる。そのため、例えば、 Cr_2O_3 を主体とした保護皮膜を生成するフェライト系金属材料が有望視されているが、従来技術のように、Fe-Cr 系合金に単に REM などを添加しただけの材料では、その特性が不十分で、さらなる耐酸化性の向上が必要である。

発明者らは、上述した課題を解決するために耐酸化性に及ぼす添加元素の影響に着目し、鋭意検討した。その結果、Mo と Nb を複合添加することによって、耐酸化性が大きく向上することを見出した。そして、本発明の最大の特徴は、固体酸化物型燃料

電池の作動環境である高温・長時間の使用環境において、多量の金属間化合物（析出物の一種）が母材の粒界に析出し、これらが各元素の拡散（抑制）を制御することによって耐酸化性を向上させることにある。つまり、Mo または Nb の単独添加によっても金属間化合物が析出するが、これらの元素を複合添加することによってのみ、金属間化合物が母材の粒界に多量に析出し、Cr, Fe および Si 等の各元素の拡散を制御（抑制）し、耐酸化性を著しく向上させることを見出したことにある。

さらに、Mo-Nb 系特有の、高温時における酸化物の剥離量が増大するという問題も、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr, Hf の添加によって防止できることを見出した。なお、これらの添加を行っても、形成される酸化皮膜は Cr_2O_3 主体であるため、電気抵抗の大きな増加はなく、純粋に酸化増量のみ抑えることができ電気抵抗の増加を抑制することができる。

上記知見に基づき開発された本発明は、C : 0.20 mass% 以下、Si : 0.02~1.0 mass%、Mn : 2.0 mass% 以下、Cr : 10~40 mass%、Mo : 0.03~5.0 mass%、Nb : 0.1~3.0 mass% でかつ $0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$ を満たし、さらに、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr および Hf の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 1.0 mass% 以下含有し、残部が Fe および不可避免的不純物からなる燃料電池用金属材料である。

本発明は、さらに、前記燃料電池用金属材料が、析出物を含み、その析出物に含まれる Fe 量、Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の(1)式を満足する燃料電池用金属材料である。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.01 \text{ mass\%} \quad \dots (1)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれる Fe 量(mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれる Cr 量(mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれる Si 量(mass%)

より好適には 0.03 mass% 以上である。

また、本発明は、さらに 800℃の電池作動温度で、かつ少なくとも 1000 時間以上使用した場合の前記析出物に含まれる Fe 量、Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の(2)式を満足する燃料電池用金属材料である。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.03 \text{ mass\%} \quad \dots (2)$$

ここで、[析出 Fe]：析出物に含まれる Fe 量 (mass%)

[析出 Cr]：析出物に含まれる Cr 量 (mass%)

[析出 Si]：析出物に含まれる Si 量 (mass%)

より好適には 0.10 mass% 以上である。

また、本発明は、前記燃料電池用金属材料が、熱間圧延材あるいは、冷間圧延材である燃料電池用金属材料である。

また、本発明は、前記燃料電池用金属材料が、さらに、析出処理されて、前記析出物に含まれる Fe 量、Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の(3)式を満足する燃料電池用金属材料である。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.02 \text{ mass\%} \quad \dots (3)$$

ここで、[析出 Fe]：析出物に含まれる Fe 量 (mass%)

[析出 Cr]：析出物に含まれる Cr 量 (mass%)

[析出 Si]：析出物に含まれる Si 量 (mass%)

より好適には 0.05 mass% 以上である。

また、本発明の金属材料は、固体酸化物型燃料電池用の耐熱材料であること、さらには、固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用の耐熱材料であることが好ましい。

また、本発明は、上記燃料電池用金属材料を用いた固体酸化物型燃料電池である。

また、本発明は、C：0.20 mass% 以下、Si：0.02～1.0 mass%、Mn：2.0 mass% 以下、Cr：10～40 mass%、Mo：0.03～5.0 mass%、Nb：0.1～3.0 mass% でかつ $0.1 \leq \text{Mo/Nb} \leq 30$ を満たし、さらに、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr および Hf の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 1.0 mass% 以下含有し、残部が Fe および不可避免的不純物からなるように調整された鋼素材を、必要により再加熱し、熱間圧延し、必要により、熱延板焼鈍と酸洗する燃料電池用金属材料の製造方法である。

また、本発明は、さらに前記燃料電池用金属材料が、析出物を含み、その析出物に含まれる Fe 量、Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の(1)式を満足する燃料電池用金属材料の製造方法である。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.01 \text{ mass\%} \quad \dots (1)$$

ここで、[析出 Fe]：析出物に含まれる Fe 量 (mass%)

[析出 Cr]：析出物に含まれる Cr 量 (mass%)

[析出 Si]：析出物に含まれる Si 量 (mass%)

より好適には 0.03 mass% 以上である。

また、本発明は、さらに冷間圧延し、あるいは、さらに焼鈍し、酸洗する燃料電池用金属材料の製造方法である。

また、本発明は、上記燃料電池用金属材料を、さらに、析出処理して、その析出物に含まれる Fe 量、Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の (3) 式を満足する燃料電池用金属材料の製造方法である。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.02 \text{ mass\%} \quad \dots (3)$$

ここで、[析出 Fe]：析出物に含まれる Fe 量 (mass%)

[析出 Cr]：析出物に含まれる Cr 量 (mass%)

[析出 Si]：析出物に含まれる Si 量 (mass%)

より好適には 0.05 mass% 以上である。

また、本発明は、上記燃料電池用金属材料を、さらに、プレス加工あるいは、切削加工、コルゲート加工、エッチング加工する燃料電池用金属材料の製造方法である。

また、本発明は、上記燃料電池用金属材料が、固体酸化物型燃料電池用である燃料電池用金属材料の製造方法である。

また、本発明は、上記燃料電池用金属材料が、固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用である燃料電池用金属材料の製造方法である。

図面の簡単な説明

図 1：固体酸化物型燃料電池の構造の一例を模式的に示した図である。

図 2：インターコネクタの電気抵抗値を測定する装置を模式的に示した図である。

図 3：固体酸化物型燃料電池の発電特性を測定する装置を模式的に示した図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料の成分組成について説明する。

(1) Mo : 0.03~5.0 mass%、Nb : 0.1~3.0 mass%でかつ $0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$

本発明の金属材料は、Fe-Cr 系の合金を基本とし、この成分組成にさらに、Mo と Nb を複合添加することにより、固体酸化物型燃料電池の作動環境である 700℃~900℃の高温・長時間の使用環境において、Mo、Nb が Cr、Fe、Si と結びつき、多量の金属間化合物を母材の粒界に析出させ、Cr、Fe および Si 等の各元素の拡散機構を制御し、耐酸化性の向上を図っている。しかし、Mo および Nb の過剰な添加は加工性を劣化させるため、Mo : 0.03~5.0 mass%、Nb : 0.1~3.0 mass%でかつ $0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$ の範囲に限定する。ここで、Mo/Nb の値を上記範囲に限定した理由は、Mo/Nb < 0.1 および Mo/Nb > 30 の場合、それらの金属間化合物の粒界への析出量が十分ではなく、耐酸化性の向上効果が得られないからである。より好適には、Mo : 0.1~3.0 mass%、Nb : 0.1~2.0 mass%で $0.5 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$ である。

(2) C : 0.20 mass%以下

C は、炭化物を形成して高温強度を高める作用を有する。この効果を得るためには、0.001 mass%以上を添加するのが望ましい。しかし、添加量が、0.20 mass%を超えると、加工性を劣化させ、また、Cr と結合することにより耐酸化性に有効な Cr 量を減少させるため、0.20 mass%以下に制限する。より好適には 0.10 mass%以下である。

(3) Si : 0.02~1.0 mass%

Si は、金属間化合物の析出を促進する作用を有する。しかし、過度の添加は加工性の劣化を招くとともに、酸化皮膜と母材の界面付近に電気伝導度の低い SiO_2 を生成して電気伝導性を低下させるので、0.02~1.0 mass%に限定する。好ましくは 0.05~1.0 mass%である。

(4) Mn : 2.0 mass%以下

Mn は、酸化皮膜の密着性を向上させるのに必要である。この効果を得るためには、

0.05 mass%以上を添加するのが望ましい。しかし、過度に添加すると、酸化速度の増大を招くため、2.0 mass%以下に限定する。

(5) Cr : 10~40 mass%

Cr は Cr_2O_3 皮膜の生成により、耐酸化性および電気伝導性を維持するために重要な元素である。しかし、過度の添加は加工性の劣化を招くので、10~40 mass%に限定する。より好適には10~30 mass%である。

(6) Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr, Hf : 1種または、2種以上を合計で1.0 mass%以下

Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr および Hf は、1種または、2種以上を合計で0.005 mass%以上の少量の添加で酸化皮膜の密着性を向上させることによって耐酸化性を改善する効果を有する。しかし、過度の添加は熱間加工性を劣化させるので、1.0 mass%以下に限定する。より好ましくは、0.005~0.5 mass%である。

(7) その他 :

なお、本発明においては、上記の必須成分のほかに、必要に応じて、下記の元素を含有してもよい。

Al : 2.0 mass%以下、Cu : 0.20 mass%以下、Ni : 1.0 mass%以下、V : 1.0 mass%以下、W : 3.0 mass%以下、Ta : 2.0 mass%以下、Ti : 0.5 mass%以下、Mg : 0.05 mass%以下、Ca : 0.05 mass%以下、Co : 5.0 mass%以下

以上の各成分のほかは、Fe および不可避的不純物である。但し、不純物である P, S, N が、それぞれ P : 0.05 mass%以下、S : 0.05 mass%以下、N : 0.5 mass%以下であれば、本発明の各特性に特別の影響を及ぼさない。

(8) 析出物の析出量 :

析出物の一種である Mo, Nb の金属間化合物を、固体酸化物型燃料電池の作動環境である700℃~900℃の高温・長時間の使用環境において、母材の結晶粒界に析出させることは、本発明の最も重要な特徴である。すなわち固体酸化物型燃料電池の作動環境である700℃~900℃の高温・長時間の使用環境において、多量の金属間化合物を母材の粒界に析出させることで、Cr, Fe および Si 等の各元素の拡散機構

を制御し、耐酸化性の向上を得る。なお、本発明の成分範囲では析出物に含まれる Fe、Cr、Si のうち大部分が上記の金属間化合物に含まれるので、析出物に含まれる Fe 量、Cr 量および Si 量の合計量を制御することで金属間化合物の析出量を制御することができる。

このためには、800℃の電池作動温度で、かつ1000時間以上使用した場合の析出物に含まれる Fe 量、Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の(2)式を満足していることが好ましい。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.03 \text{ mass\%} \quad \dots (2)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれる Fe 量(mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれる Cr 量(mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれる Si 量(mass%)

より好適には 0.10 mass%以上である。

なお、固体酸化物型燃料電池に使用される前の熱間圧延材あるいは、冷間圧延材において、析出物に含まれる Fe 量、Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の(1)式を満足していることが好ましい。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.01 \text{ mass\%} \quad \dots (1)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれる Fe 量(mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれる Cr 量(mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれる Si 量(mass%)

より好適には 0.03 mass%以上である。

上記(1)式を満足させた場合、固体酸化物型燃料電池の作動環境である700℃～900℃の高温・長時間の使用環境において、多量の析出物、すなわち金属間化合物を母材の結晶粒界に析出させることが容易となる。

なお、予め、熱間圧延材あるいは、冷間圧延材に 500～900℃、1～200 時間、アルゴン、大気等任意の雰囲気中で、析出処理して、析出物に含まれる Fe 量、Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の(3)式を満足させるようにしてもよい。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.02 \text{ mass\%} \quad \dots (3)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれる Fe 量 (mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれる Cr 量 (mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれる Si 量 (mass%)

より好適には 0.05 mass% 以上である。

なお、Fe, Cr および Si の各元素の析出量は、耐酸化性試験前後と、析出処理後の試験材を、10%AA系電解液(10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-残メタノール)を用いる非水溶媒溶液中で定電流電解により溶解し、残された抽出残渣中の Fe, Cr および Si の量を高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission) によって定量分析し、この結果から Fe, Cr および Si の各元素の析出量 (金属材料に対する mass%) を求めた。

(9) 熱膨張係数: 20℃から 900℃で $13.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下

本発明が、目標とする熱膨張係数は、20℃から 900℃で $13.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。熱膨張係数が、20℃から 900℃で $13.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を超えると熱膨張の差により電解質と剥離してしまうおそれがある。このため、熱膨張係数は、20℃から 900℃で $13.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下とした。より好ましくは、20℃から 900℃で $12.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。なお、熱膨張係数の測定は、アルゴン雰囲気中で 20mm×5mm の試料を 20℃から 5℃/分で昇温し、900℃に達した際の長手方向の寸法を L_{mm} としたとき、 $(L-20)/20$ を $(900-20)^{\circ}\text{C}$ で割ることにより求めた。各サンプルについて、3本測定し、それを平均した。

(10) 電気抵抗値: $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下

本発明が、目標とする電気抵抗値は、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。電気抵抗値が、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ を超えると、電池の性能が著しく低下する。このため、電気抵抗値は、 $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下とした。より好ましくは、 $30 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である。なお、電気抵抗値は、図2に示すように、厚さ 1mm で 20mm 角の Pt 板で試料 (20mm 角、板厚: 1mm および 5mm) をはさみ、上下それぞれの Pt 板に電流印加用、電圧測定用の Pt 線を接合し、さらに 0.2MPa の荷重をかけた状態で 800℃の炉に 1 時間放置し、1.2A の電流を流して上下の Pt 板の間の電圧を測定し、得られた抵抗値に面積 4 cm^2 をかけることによっ

て電気抵抗値(面積抵抗率)を求めた。各サンプルについて、3本測定し、それを平均した。

(1 1) 母材の結晶組織

熱膨張係数の大きいオーステナイト相が出来るだけ少ない組織が望ましく、オーステナイト相の面積率が10%以下であれば、良い。より好ましくは、フェライト単相(一部析出物)あるいは、フェライトおよびマルテンサイトの2相組織(一部析出物)が、オーステナイトと比較して熱膨張係数を小さくなるので有利である。

(1 2) 製造方法

次に、本発明の金属材料の製造方法について、簡単に説明する。

本発明に係る金属材料の溶製方法は、通常公知の方法がすべて適用できるので、特に限定する必要はないが、例えば、製鋼工程は、転炉、電気炉等で上記した適正組成範囲に調整した溶鋼を溶製し、強攪拌・真空酸素脱炭処理(SS-VOD)により2次精錬を行うのが好適である。鑄造方法は、生産性、品質の面から連続鑄造が好ましい。鑄造により得られたスラブは、必要により再加熱し、熱間圧延し、700~1200℃で熱延板焼鈍したのち酸洗する。

この酸洗後の熱延板は、ガス流路を切削加工により形成してインターコネクタを製作する場合の素材として好適である。一方、プレス加工によりインターコネクタを製作する場合には、上記熱延板をさらに冷間圧延し、あるいはさらに700~1200℃の焼鈍・酸洗処理を施した冷延板を素材とすることが好ましい。なお、熱延板をプレス用素材として用いても、また、冷延板を切削加工用素材として用いてもよいことは勿論である。また、ガス流路形成のための溝加工は、上記切削加工やプレス加工以外の例えば、コルゲート加工(corrugate)、エッチング加工等の別の方法を用いても構わない。

また、熱延板、あるいは冷延焼鈍板は、インターコネクタに組み込まれる前に予め、500~900℃、1~200時間、アルゴン、大気等任意の雰囲気中で、析出処理をして、析出物に含まれるFe量、Cr量およびSi量が、前記金属材料に対して下記の(3)式を満足させるようにしてもよい。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.02 \text{ mass\%} \quad \cdots (3)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれる Fe 量 (mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれる Cr 量 (mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれる Si 量 (mass%)

より好適には 0.05 mass% 以上である。

また、熱延板、あるいは冷延焼鈍板は、インターコネクター以外の燃料電池構成部材（例えば熱交換器や改質器等）にも成形される。これらの部材を溶接するための溶接方法は、特に限定されるものではなく MIG (Metal Inert Gas)、MAG (Metal Active Gas)、TIG (Tungsten Inert Gas) 等の通常のアーク溶接、スポット溶接、シーム溶接等の電気抵抗溶接、電縫溶接などの高周波抵抗溶接、高周波誘導溶接および、ろう付け等が適用可能である。

実施例 1

表 1 に示す成分組成を有する種々の金属材料を、転炉—2 次精錬して溶製し、連続鑄造により 200mm 厚のスラブとした。これらのスラブを 1250℃ に加熱したのち、熱間圧延して板厚 5mm の熱延板とし、700~1200℃ の熱延板焼鈍と酸洗処理を施した。次いで、冷間圧延により板厚 1mm の冷延板とし、700~1200℃ の焼鈍を行い、酸洗処理を施した。この冷延焼鈍板から、1mm×30mm×30mm のサンプルを切り出し、下記の試験に供した。

<耐酸化性試験>

試験片を、大気雰囲気下で、800℃ に加熱された炉中に 1000 時間加熱保持する酸化試験を行い、鋼板表面に生成した酸化物を X 線回折により同定した。また、試験前後の試験片の重量差を試験片の全表面積で割って酸化増量を測定した。さらに、酸化皮膜の剥離性については、ナイロン製のブラシを酸化試験後の試料に手で押し付けて表面を 5 回擦り、その作業の前後の重量差を測定し、重量差が 0.1mg 以下を、剥離なし (○)、重量差が 0.1mg 超えを、剥離有り (×) と評価した。

<耐酸化性加速試験>

耐酸化性の長期試験の評価のために、耐酸化性試験の加速試験を行った。大気雰囲気中で、 $1000^{\circ}\text{C} \times 600$ 時間 ($800^{\circ}\text{C} \times 100$ 万時間以上) の酸化加速試験を行い、上記の耐酸化試験と同様にして、酸化増量と酸化皮膜の剥離性を調査した。

<析出元素量の測定>

Fe, Cr および Si の各元素の析出量は、耐酸化性試験前後の試験材を、10%AA系電解液(10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-残メタノール)を用いる非水溶媒溶液中で定電流電解により溶解し、残された抽出残渣中の Fe, Cr および Si の量を高周波誘導結合プラズマ発光分析法(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission)によって定量分析し、この結果から Fe, Cr および Si の各元素の析出量(金属材料に対する mass%) を求めた。

<熱膨張係数の測定>

熱膨張係数は、アルゴン雰囲気中で $20\text{mm} \times 5\text{mm}$ の試料を 20°C から $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 900°C に達した際の長手方向の寸法を L_{mm} としたとき、 $(L-20)/20$ を $(900-20)^{\circ}\text{C}$ で割ることにより求めた。各サンプルについて、3本測定し、それを平均した。

<電気抵抗値の測定>

電気抵抗値は、図2のように厚さ 1mm で 20mm 角の Pt 板で耐酸化性試験後の試料(20mm 角、板厚: 1mm および 5mm)をはさみ、上下それぞれの Pt 板に電流印加用、電圧測定用の Pt 線を接合し、さらに 0.2MPa の荷重をかけた状態で 800°C の炉に 1 時間放置し、1.2A の電流を流した場合の電圧を測定し、得られた抵抗値に試料の面積 4cm^2 をかけることによって電気抵抗値(面積抵抗率)を求めた。各サンプルについて、3本測定し、それを平均した。

これらの試験の結果を、まとめて表2および表3に示した。

まず、耐酸化性の試験結果 ($800^{\circ}\text{C} \times 1000$ 時間) について説明する。表2から明らかなように、C, Si, Mn, Cr および Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr, Hf から選ばれた1種以上の範囲が、本発明の範囲にあり、Fe-Cr 合金に Mo, Nb を複合添加した No. 2 から No. 12 および No. 36 から No. 47 の材料は、表3に示すように耐酸化性試験前の金属材料中の析出物に含まれる Fe 量, Cr 量および Si 量が、

前記金属材料に対して下記の(2)式をいずれも満足しており、

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.01 \text{ mass\%} \quad \dots (2)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれる Fe 量(mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれる Cr 量(mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれる Si 量(mass%)

耐酸化性試験後析出物に含まれる Fe 量, Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の(1)式をいずれも満足していた。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.03 \text{ mass\%} \quad \dots (1)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれる Fe 量(mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれる Cr 量(mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれる Si 量(mass%)

このため、表 2 に示すようにいずれも酸化増量が少なく、Mo, Nb の複合添加による耐酸化性向上の効果が顕著に現れている。また、生成した酸化物も Cr_2O_3 が主体であり、インターコネクタとして用いた場合の性能低下も小さいことが期待される。さらに、高温での加速試験($1000^\circ\text{C} \times 600\text{hr}$)の結果についても、表 2 の No. 2~12 および No. 36 から No. 47 に示したように、少量の Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr, Hf から選ばれる 1 種以上を添加することによって、酸化皮膜の耐剥離性を顕著に改善することができた。また、熱膨張係数は、表 3 の No. 2~12 および No. 36 から No. 47 に示したように、いずれも 20°C から 900°C で $13.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下となっており、イットリア安定化ジルコニア等の他部材との熱膨張差による剥離の可能性が小さいと考えられる。また、電気抵抗値は、No. 2~12 および No. 36 から No. 47 に示したように、いずれも $50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下となっており、酸化皮膜の成長速度低減による電気抵抗増加の抑制効果が顕著である。

これに対して、C, Si, Mn, Cr, Mo, Nb および Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr, Hf から選ばれた 1 種以上が無添加であるか、あるいは、その範囲が、本発明の範囲を外れる場合には、下記の例に示すようにインターコネクタとして用いることができない。

例えば、No. 33 と No. 34 は、それぞれ従来例の特開平 9-157801 号の表 2 の No. 5 と特開平 10-280103 号の表 1 の No. 3 について、同様なテストをしたものであるが、酸化皮膜の成長速度が大きいために、電気抵抗値が著しく高い。No. 27, No. 52 の材料は、Cr が少ないために保護性の皮膜が生成せずに異常酸化、電気抵抗値の測定も不可能であった。また、No. 28, No. 53 の材料のように過剰な Cr の添加は、加工性を損なうばかりか、耐酸化性に対しても悪影響を与える。さらに、No. 24, No. 49 の材料のように C 量が高い場合には、C が Cr と結びついて有効 Cr 量が減少するため、耐酸化性が低下している。また、多量の Si を含む No. 25, No. 50 の材料は、X線回折では確認できないが、多量の SiO_2 が生成しており、電気抵抗が大きく増大している。

Mn は、酸化物の剥離を抑制するが、 Cr_2O_3 皮膜中の拡散速度が速いために、表層に酸化物を生成する。そのため、No. 26, No. 51 の材料のように Mn 量が多いと、酸化皮膜が厚くなり過ぎて電気抵抗にも悪影響を与える。また、No. 29, No. 54 の材料のように、過剰な Mo の添加は加工性を劣化させるだけで、耐剥離性に劣り、耐酸化性向上にはあまり効果はない。Nb の場合 (No. 30, No. 55) も同様である。また、 $0.1 \leq \text{Mo} / \text{Nb} \leq 30$ の条件を満たさない場合 (No. 31, No. 32, No. 56, No. 57) には、析出量が少なく、耐酸化性向上の効果が小さい。

また、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr, Hf が、無添加であるか、あるいは、本発明範囲から外れる No. 1, No. 13-32 の材料では、表 2 の高温での加速試験の結果において、No. 16, 23 と 26 を除き、酸化増量が - (マイナス) を示している。これらの材料は、酸化皮膜の剥離が発生したことを意味し、インターコネクタとして用いることは出来ない。また、酸化増量がマイナスを示さない No. 16, 23, 26 も電気抵抗値が大きい。

実施例 2

熱延板での特性を調査した。前述の実施例 1 の表 1 の No. 2 の 5 mm の熱延板を 1050℃ で焼鈍し、60℃ の混酸 (硝酸 15 mass% + ふっ酸 5 mass%) に浸漬し

て脱スケールして、熱延焼鈍板を得た。得られた熱延焼鈍板の耐酸化性試験、耐酸化性加速試験、熱膨張係数、および電気抵抗測定は、実施例 1 と同様とした。

その結果、表 1 の No. 2 の 耐酸化性試験、耐酸化性加速試験、耐酸化性試験前後の[析出Fe]+[析出Cr]+[析出Si]、熱膨張係数、および電気抵抗測定は、それぞれ耐酸化性試験：1.6g/m²、耐酸化性加速試験：60.2g/m²、耐酸化性試験前後の[析出Fe]+[析出Cr]+[析出Si]：0.03mass%（前）、0.50mass%（後）、熱膨張係数：12.6×10⁻⁶/°C、電気抵抗測定：28mΩ・cm²であった。表 1 の No. 2 の熱延焼鈍板のインターコネクタとしての特性は、表 2 および表 3 に示した冷延焼鈍板の特性とほぼ同等の特性を有していることが確認できた。

実施例 3

前述の実施例 1 の表 1 の No. 5 の冷延焼鈍板および前述の実施例 2 の熱延板を 800°C、10 時間の析出処理した板での特性を調査した。析出処理済みの冷延焼鈍板および熱延焼鈍板の耐酸化性試験、耐酸化性加速試験、耐酸化性試験前後の[析出Fe]+[析出Cr]+[析出Si]、熱膨張係数、および電気抵抗測定は、実施例 1 と同様とした。

その結果、表 1 の No. 5 の冷延焼鈍板および前述の実施例 2 の熱延板の耐酸化性試験、耐酸化性加速試験前後の[析出Fe]+[析出Cr]+[析出Si]、熱膨張係数、および電気抵抗測定は、それぞれ No. 5 の冷延焼鈍板は耐酸化性試験：1.7g/m²、耐酸化性加速試験：64.3g/m²、耐酸化性加速試験前後の[析出Fe]+[析出Cr]+[析出Si]：0.05mass%（前）、0.54mass%（後）、熱膨張係数：12.4×10⁻⁶/°C、電気抵抗測定：28mΩ・cm²、No. 2 の熱延焼鈍板は、耐酸化性試験：1.5g/m²、耐酸化性加速試験：58.4g/m²、耐酸化性加速試験前後の[析出Fe]+[析出Cr]+[析出Si]：0.05 mass %（前）、0.51 mass %（後）、熱膨張係数：12.6×10⁻⁶/°C、電気抵抗測定：27mΩ・cm²であった。この結果から、予め析出処理した熱延焼鈍板や冷延焼鈍板も、析出処理しない材料とほぼ同等の特性を有していることが確認できた。

実施例 4

前述の実施例 1 の表 1 の No. 2 の冷延焼鈍板を用いて、インターコネクタを作

成し、図3で示す単セルからなる試験装置にて、燃料電池の発電特性（出力電圧低下）を調査した。なお、発電特性の評価は、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）を焼結させた厚さ 0.2mm、105mm 角の電解質板の一方に、NiO 粉末と YSZ 粉末を NiO と YSZ が質量比で 4:6 になるように混合した陰極（燃料極）材料を、もう一方に $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末と YSZ 粉末を質量比で 8:2 になるように混合した陽極（空気極）材料を、それぞれ厚さ 50 μm になるようにスクリーン印刷して 1400°C で焼成した電解質-電極接合体を用いて行った。単セルを構成するインターコネクタは厚さ 1mm、105mm 角の冷延焼鈍板に図3のように深さ 0.5mm のガス流路用の 5mm 幅の溝を 10 本、5mm 間隔で切削加工し、電解質-電極接合体の両側に配した。燃料極側に超高純度水素（純度 99.9999%）を、空気極側に露点 30°C の空気を流して電流密度 0.2A/cm²、温度 750°C で発電試験を行い、1000 時間後の電圧によって電池性能を評価した。3 本測定し、それを平均した。

試験の結果、1000 時間後における出力電圧の低下（一定電流）は 1.8% と小さく、本発明の金属材料が、固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用として十分な特性を有するものであることが確認できた。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、Fe-Cr 合金に、Mo と Nb を複合添加し、さらに、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr および Hf の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を添加することにより、耐酸化性に優れた固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用金属材料を得ることができる。また、高温での酸化皮膜の成長速度を低減し、剥離を有効に防止することができる。そして、本発明の金属材料を固体酸化物型燃料電池のインターコネクタに用いることにより、高温・長時間の使用においてもセルの性能の劣化を抑制できるとともに、燃料電池の低コスト化も図ることができるので、燃料電池の実用化、大型化に大きく寄与する。

表 1

鋼 No.	化 学 成 分 (mass%)									備 考
	C	Si	Mn	Fe	Cr	Mo	Nb	その他	Mo/Nb	
1	0.004	0.11	0.11	Bal.	19.65	1.98	0.34	—	5.82	比較鋼
2	0.004	0.11	0.10	Bal.	19.65	1.97	0.33	La:0.05	5.97	発明鋼
3	0.004	0.11	0.10	Bal.	19.98	2.04	0.37	Y:0.07	5.51	発明鋼
4	0.005	0.13	0.10	Bal.	20.11	2.01	0.38	Zr:0.15	5.29	発明鋼
5	0.004	0.10	0.10	Bal.	20.03	1.91	0.33	Hf:0.08	5.79	発明鋼
6	0.004	0.11	0.11	Bal.	20.01	2.01	0.34	Sc:0.03	5.91	発明鋼
7	0.006	0.12	0.10	Bal.	19.95	2.11	0.31	Ce:0.06	6.81	発明鋼
8	0.006	0.11	0.13	Bal.	19.77	1.94	0.35	Pr:0.05	5.54	発明鋼
9	0.004	0.11	0.13	Bal.	19.86	2.04	0.35	Nd:0.05	5.83	発明鋼
10	0.005	0.10	0.12	Bal.	20.12	2.03	0.34	Pm:0.06	5.97	発明鋼
11	0.004	0.10	0.12	Bal.	20.45	1.90	0.33	Sm:0.05	5.76	発明鋼
12	0.003	0.13	0.11	Bal.	20.08	2.13	0.34	La:0.71	6.26	発明鋼
13	0.150	0.10	0.12	Bal.	20.09	2.13	0.31	—	6.87	比較鋼
14	0.004	0.05	0.11	Bal.	19.35	2.18	0.33	—	6.61	比較鋼
15	0.005	0.72	0.13	Bal.	19.56	1.89	0.35	—	5.40	比較鋼
16	0.005	0.13	1.83	Bal.	19.99	2.01	0.34	—	5.91	比較鋼
17	0.005	0.11	0.11	Bal.	14.75	2.08	0.35	—	5.94	比較鋼
18	0.005	0.12	0.11	Bal.	30.29	1.94	0.34	—	5.71	比較鋼
19	0.004	0.11	0.12	Bal.	19.87	0.10	0.36	—	0.28	比較鋼
20	0.005	0.10	0.13	Bal.	19.73	4.16	0.34	—	12.24	比較鋼
21	0.004	0.12	0.11	Bal.	20.04	2.09	0.20	—	10.45	比較鋼
22	0.004	0.11	0.12	Bal.	19.54	2.01	2.40	—	0.84	比較鋼
23	0.004	0.09	0.11	Bal.	20.05	—	—	—	—	比較鋼
24	0.300	0.09	0.12	Bal.	20.35	2.04	0.33	—	6.18	比較鋼
25	0.006	3.50	0.09	Bal.	19.88	1.94	0.32	—	6.06	比較鋼
26	0.004	0.10	2.20	Bal.	20.03	2.15	0.38	—	5.66	比較鋼
27	0.006	0.12	0.09	Bal.	6.24	1.99	0.35	—	5.69	比較鋼
28	0.005	0.10	0.12	Bal.	45.22	2.02	0.36	—	5.61	比較鋼
29	0.005	0.11	0.10	Bal.	20.12	6.11	0.34	—	17.97	比較鋼
30	0.004	0.12	0.12	Bal.	19.45	1.91	4.05	—	0.47	比較鋼
31	0.005	0.11	0.13	Bal.	20.18	0.03	0.39	—	0.08	比較鋼
32	0.006	0.09	0.11	Bal.	19.75	3.64	0.12	—	30.33	比較鋼
33	0.024	0.42	0.51	Bal.	21.94	—	—	La:0.03 Zr:0.24	—	従来鋼 JP9-15 7801の No. 5
34	0.030	0.45	0.63	Bal.	24.10	—	—	Hf:0.15 Y:0.02	—	従来鋼 JP10-2 80103 のNo. 3

表 1

鋼 No.	化 学 成 分 (mass%)									備 考
	C	Si	Mn	Fe	Cr	Mo	Nb	その他	Mo/Nb	
35	0.024	0.15	0.16	Bal.	21.80	—	—	La:0.03 Zr:0.27	—	比較鋼
36	0.145	0.11	0.09	Bal.	19.87	2.01	0.35	La:0.06	5.74	発明鋼
37	0.005	0.05	0.12	Bal.	20.11	1.97	0.34	La:0.04	5.79	発明鋼
38	0.004	0.81	0.09	Bal.	20.06	1.99	0.33	La:0.05	6.03	発明鋼
39	0.005	0.12	1.45	Bal.	19.87	1.98	0.33	La:0.05	6.00	発明鋼
40	0.004	0.09	0.12	Bal.	14.87	2.11	0.34	La:0.06	6.21	発明鋼
41	0.004	0.11	0.13	Bal.	30.32	2.01	0.32	La:0.05	6.28	発明鋼
42	0.005	0.12	0.13	Bal.	19.74	0.11	0.37	La:0.07	0.30	発明鋼
43	0.004	0.11	0.09	Bal.	20.01	4.21	0.32	La:0.05	13.16	発明鋼
44	0.005	0.11	0.10	Bal.	19.98	2.01	0.21	La:0.06	9.57	発明鋼
45	0.005	0.13	0.09	Bal.	19.99	1.94	2.40	La:0.03	0.81	発明鋼
46	0.004	0.13	0.11	Bal.	19.58	4.35	0.15	La:0.04	29.00	発明鋼
47	0.005	0.11	0.11	Bal.	20.08	0.30	0.50	La:0.05	0.6	発明鋼
48	0.005	0.11	0.09	Bal.	20.12	—	—	La:0.03	—	比較鋼
49	0.304	0.10	0.12	Bal.	19.95	1.94	0.38	La:0.05	5.11	比較鋼
50	0.003	3.76	0.11	Bal.	20.18	1.98	0.35	La:0.07	5.66	比較鋼
51	0.004	0.11	2.10	Bal.	20.13	2.03	0.32	La:0.04	6.34	比較鋼
52	0.005	0.11	0.10	Bal.	6.19	2.12	0.35	La:0.03	6.06	比較鋼
53	0.006	0.10	0.11	Bal.	45.58	2.08	0.33	La:0.05	6.30	比較鋼
54	0.005	0.09	0.11	Bal.	20.20	6.32	0.32	La:0.08	19.75	比較鋼
55	0.005	0.11	0.09	Bal.	19.87	2.11	4.05	La:0.03	0.52	比較鋼
56	0.004	0.09	0.12	Bal.	19.91	0.03	0.41	La:0.05	0.07	比較鋼
57	0.006	0.09	0.10	Bal.	19.81	3.71	0.11	La:0.04	33.73	比較鋼

(注)：—は無添加を示す。

表 2

鋼 No.	試験条件：800℃×1000hr			試験条件： 1000℃×600hr		備 考
	酸化物	酸化増量 (g/m ²)	耐剥離 性	酸化増量 (g/m ²)	耐剥離 性	
1	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.5	○	-37.6	×	比較鋼
2	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.5	○	61.6	○	発明鋼
3	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.6	○	65.8	○	発明鋼
4	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.9	○	78.5	○	発明鋼
5	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.8	○	72.1	○	発明鋼
6	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.7	○	67.1	○	発明鋼
7	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.8	○	69.2	○	発明鋼
8	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.5	○	60.1	○	発明鋼
9	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.6	○	60.5	○	発明鋼
10	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.5	○	59.7	○	発明鋼
11	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.5	○	62.4	○	発明鋼
12	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.0	○	81.8	○	発明鋼
13	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.4	○	-25.4	×	比較鋼
14	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.6	○	-27.5	×	比較鋼
15	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.1	○	-48.1	×	比較鋼
16	Mn ₂ O ₃ , (Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	12.8	○	95.4	○	比較鋼
17	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.4	○	-11.5	×	比較鋼
18	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.7	○	-40.0	×	比較鋼
19	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.2	○	-35.9	×	比較鋼
20	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.3	○	-14.6	×	比較鋼
21	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.9	○	-32.3	×	比較鋼
22	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.6	○	-53.9	×	比較鋼
23	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.2	○	13.5	×	比較鋼
24	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.1	×	-12.7	×	比較鋼
25	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.3	○	-51.2	×	比較鋼
26	Mn ₂ O ₃ , (Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	16.4	○	132.1	○	比較鋼
27	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	100≤	×	—	—	比較鋼
28	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.5	○	-24.5	×	比較鋼
29	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.4	×	-5.4	×	比較鋼
30	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.1	×	-70.5	×	比較鋼
31	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.3	○	-36.3	×	比較鋼
32	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.5	○	-10.7	×	比較鋼
33	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	12.8	○	90.2	○	従来鋼 JP9-157 801の No. 5

表 2

鋼 No.	試験条件：800℃×1000hr			試験条件： 1000℃×600hr		備 考
	酸化物	酸化増量 (g/m ²)	耐剥離 性	酸化増量 (g/m ²)	耐剥離 性	
34	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	11.5	○	90.5	○	従来鋼 JP10-28 0103の No. 3
35	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	10.5	○	88.4	○	比較鋼
36	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.4	○	74.5	○	発明鋼
37	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.6	○	69.4	○	発明鋼
38	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.1	○	70.1	○	発明鋼
39	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	9.8	○	75.4	○	発明鋼
40	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.4	○	68.7	○	発明鋼
41	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.7	○	69.1	○	発明鋼
42	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.2	○	75.9	○	発明鋼
43	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.3	○	76.4	○	発明鋼
44	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.9	○	68.9	○	発明鋼
45	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	1.6	○	68.2	○	発明鋼
46	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.1	○	74.2	○	発明鋼
47	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	2.2	○	73.1	○	発明鋼
48	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.1	○	106.7	○	比較鋼
49	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.2	○	110.3	○	比較鋼
50	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.3	○	101.8	○	比較鋼
51	Mn ₂ O ₃ , (Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	16.6	○	138.9	○	比較鋼
52	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	100≤	○	—	○	比較鋼
53	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.4	○	103.2	○	比較鋼
54	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.6	○	104.5	○	比較鋼
55	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.2	○	111.7	○	比較鋼
56	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.3	○	118.9	○	比較鋼
57	(Mn, Cr) ₃ O ₄ , Cr ₂ O ₃	3.4	○	107.4	○	比較鋼

*酸化増量がマイナスを示すものは、皮膜の剥離があったことによる。

表 3

鋼 No	[析出Fe]+[析出Cr]+[析出Si] (mass%)		熱膨張係数 (10マイナス6乗/ ℃)	電気抵抗 値 ($m\Omega \cdot cm^2$)	備考
	耐酸化性試験前	耐酸化性試験後			
1	0.03	0.51	12.6	26	比較鋼
2	0.03	0.49	12.6	26	発明鋼
3	0.03	0.52	12.5	27	発明鋼
4	0.03	0.51	12.5	29	発明鋼
5	0.03	0.48	12.4	29	発明鋼
6	0.03	0.53	12.5	29	発明鋼
7	0.04	0.55	12.6	28	発明鋼
8	0.03	0.51	12.5	26	発明鋼
9	0.03	0.48	12.6	27	発明鋼
10	0.03	0.48	12.4	25	発明鋼
11	0.03	0.48	12.5	25	発明鋼
12	0.03	0.46	12.6	30	発明鋼
13	0.04	0.51	12.5	45	比較鋼
14	0.04	0.55	12.6	30	比較鋼
15	0.03	0.49	12.4	31	比較鋼
16	0.03	0.48	12.5	114	比較鋼
17	0.04	0.53	12.5	25	比較鋼
18	0.03	0.50	12.4	26	比較鋼
19	0.01	0.04	12.6	42	比較鋼
20	0.05	0.59	12.6	41	比較鋼
21	0.02	0.03	12.5	29	比較鋼
22	0.06	0.69	12.5	26	比較鋼
23	0.005	0.01	12.5	52	比較鋼
24	0.03	0.48	12.6	51	比較鋼
25	0.05	0.54	12.4	152	比較鋼
26	0.04	0.51	12.5	128	比較鋼
27	0.03	0.50	12.5	-	比較鋼
28	0.07	0.71	12.4	55	比較鋼
29	0.06	0.63	12.6	56	比較鋼
30	0.07	0.72	12.6	53	比較鋼
31	0.007	0.21	12.5	51	比較鋼
32	0.009	0.19	12.5	59	比較鋼
33	0.005	0.03	13.5	320	従来鋼 JP9-15780 1のNo. 5
34	0.006	0.03	13.4	304	従来鋼 JP10-2801 03のNo. 3
35	0.004	0.02	13.2	298	比較鋼
36	0.04	0.47	12.5	42	発明鋼

表 3

鋼 No	[析出Fe]+[析出Cr]+[析出Si] (mass%)		熱膨張係数 (10マイナス6乗/ ℃)	電気抵抗 値 ($m\Omega \cdot cm^2$)	備考
	耐酸化性試験前	耐酸化性試験後			
37	0.04	0.51	12.6	31	発明鋼
38	0.03	0.48	12.4	32	発明鋼
39	0.03	0.45	12.5	49	発明鋼
40	0.04	0.55	12.5	24	発明鋼
41	0.03	0.42	12.4	28	発明鋼
42	0.01	0.04	12.6	30	発明鋼
43	0.05	0.59	12.6	32	発明鋼
44	0.02	0.03	12.5	29	発明鋼
45	0.06	0.54	12.5	26	発明鋼
46	0.01	0.03	12.6	31	発明鋼
47	0.01	0.04	12.4	33	発明鋼
48	0.006	0.01	12.6	54	比較鋼
49	0.03	0.45	12.5	53	比較鋼
50	0.05	0.56	12.4	179	比較鋼
51	0.04	0.49	12.5	125	比較鋼
52	0.03	0.51	12.5	—	比較鋼
53	0.06	0.70	12.4	56	比較鋼
54	0.07	0.65	12.6	54	比較鋼
55	0.06	0.71	12.5	51	比較鋼
56	0.005	0.20	12.6	53	比較鋼
57	0.01	0.19	12.5	59	比較鋼

請求の範囲

1. C : 0.20 mass%以下、

Si : 0.02~1.0 mass%、

Mn : 2.0 mass%以下、

Cr : 10~40 mass%、

Mo : 0.03~5.0 mass%、

Nb : 0.1~3.0 mass%でかつ

$0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$ を満たし、

さらに、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr および Hf の中から選ばれる1種または2種以上を合計で 1.0 mass%以下含有し、残部が Fe および不可避免的不純物からなる燃料電池用金属材料。

2. 請求項1において、さらに前記燃料電池用金属材料が、析出物を含み、その析出物に含まれる Fe 量, Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の(1)式を満足している燃料電池用金属材料。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.01 \text{ mass\%} \quad \dots (1)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれる Fe 量(mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれる Cr 量(mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれる Si 量(mass%)

3. 請求項1または、2において、800℃の電池作動温度で、かつ少なくとも1000時間以上使用した時に、前記析出物に含まれる Fe 量, Cr 量および Si 量が、前記金属材料に対して下記の(2)式を満足している燃料電池用金属材料。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.03 \text{ mass\%} \quad \dots (2)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれる Fe 量(mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれる Cr 量(mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれる Si 量(mass%)

4. 請求項1～3の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料が、熱間圧延材である燃料電池用金属材料。

5. 請求項1～3の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料が、冷間圧延材である燃料電池用金属材料。

6. 請求項4または、5の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料が、さらに、析出処理されて、その析出物に含まれるFe量、Cr量およびSi量が、前記金属材料に対して下記の(3)式を満足している燃料電池用金属材料。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.02 \text{ mass\%} \quad \dots (3)$$

ここで、[析出Fe]: 析出物に含まれるFe量(mass%)

[析出Cr]: 析出物に含まれるCr量(mass%)

[析出Si]: 析出物に含まれるSi量(mass%)

7. 請求項1～6の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料が、固体酸化物型燃料電池用である燃料電池用金属材料。

8. 請求項1～6の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料が、固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用である燃料電池用金属材料。

9. 請求項1～8の任意の請求項に記載された燃料電池用金属材料を用いた固体酸化物型燃料電池。

10. C: 0.20 mass%以下、

Si: 0.02～1.0 mass%、

Mn: 2.0 mass%以下、

Cr: 10～40 mass%、

Mo : 0.03~5.0 mass%、

Nb : 0.1~3.0 mass%でかつ

$0.1 \leq \text{Mo}/\text{Nb} \leq 30$ を満たし、

さらに、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Zr および Hf の中から選ばれる1種または2種以上を合計で1.0 mass%以下含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなるように調整された鋼素材を、必要により再加熱し、熱間圧延し、必要により熱延板焼鈍と酸洗する燃料電池用金属材料の製造方法。

11. 請求項10において、さらに前記燃料電池用金属材料が、析出物を含み、その析出物に含まれるFe量、Cr量およびSi量が、前記金属材料に対して下記の(1)式を満足している燃料電池用金属材料の製造方法。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.01 \text{ mass\%} \quad \dots (1)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれるFe量(mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれるCr量(mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれるSi量(mass%)

12. 請求項10~11の任意の請求項において、さらに冷間圧延し、あるいは、さらに焼鈍し、酸洗する燃料電池用金属材料の製造方法。

13. 請求項10~12の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料を、さらに、析出処理して、その析出物に含まれるFe量、Cr量およびSi量が、前記金属材料に対して下記の(3)式を満足している燃料電池用金属材料の製造方法。

$$[\text{析出 Fe}] + [\text{析出 Cr}] + [\text{析出 Si}] \geq 0.02 \text{ mass\%} \quad \dots (3)$$

ここで、[析出 Fe]: 析出物に含まれるFe量(mass%)

[析出 Cr]: 析出物に含まれるCr量(mass%)

[析出 Si]: 析出物に含まれるSi量(mass%)

14. 請求項10～13の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料を、さらに、プレス加工する燃料電池用金属材料の製造方法。

15. 請求項10～13の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料を、さらに、切削加工する燃料電池用金属材料の製造方法。

16. 請求項10～13の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料を、さらに、コルゲート加工する燃料電池用金属材料の製造方法。

17. 請求項10～13の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料を、さらに、エッチング加工する燃料電池用金属材料の製造方法。

18. 請求項10～17の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料が、固体酸化物型燃料電池用である燃料電池用金属材料の製造方法。

19. 請求項10～17の任意の請求項において、前記燃料電池用金属材料が、固体酸化物型燃料電池のインターコネクタ用である燃料電池用金属材料の製造方法。

図1

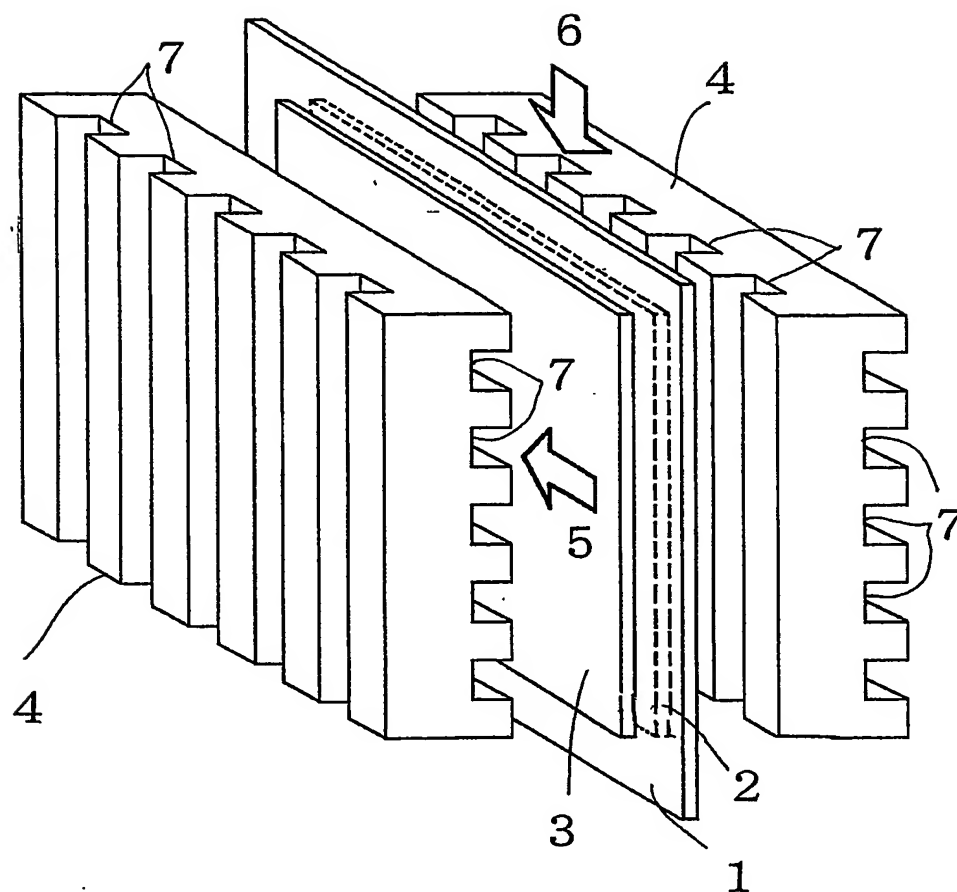


図2

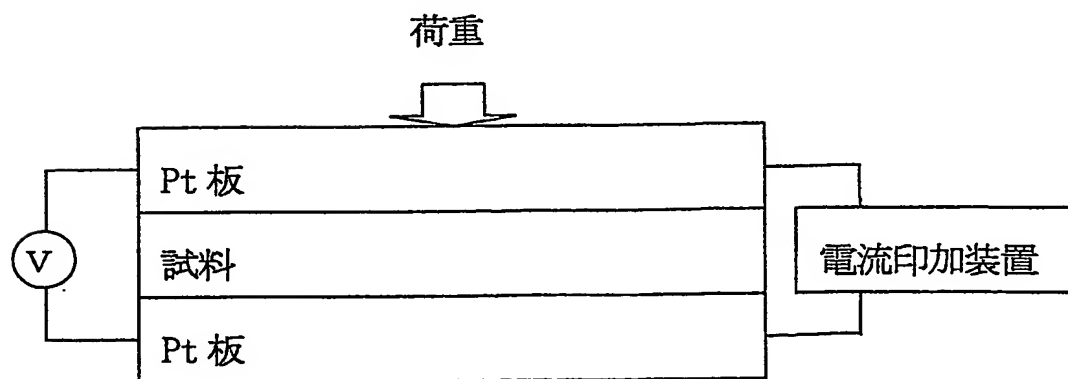
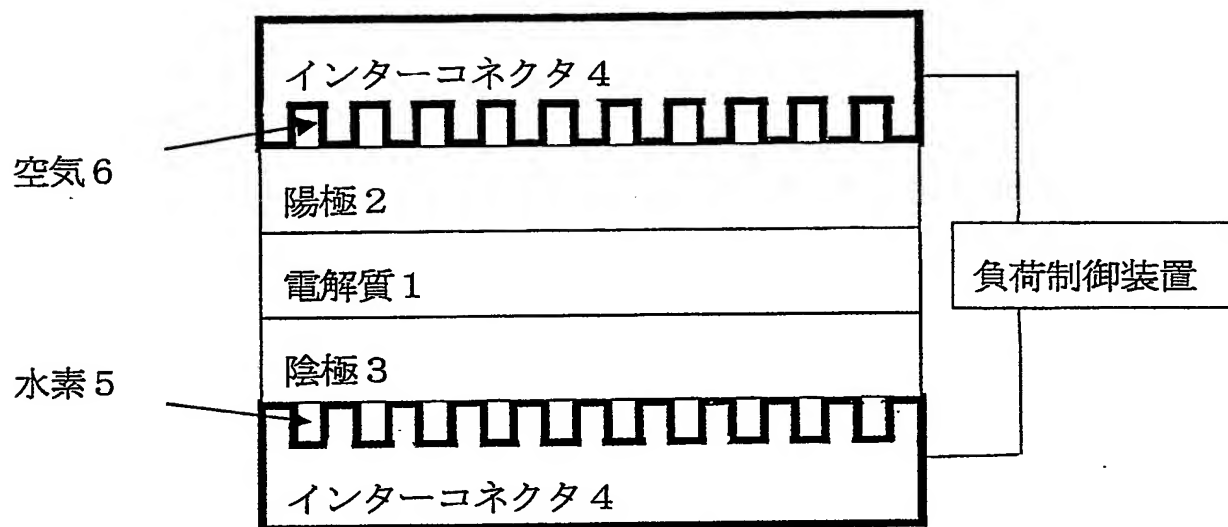


図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C22C38/00, C22C38/38, H01M8/02, H01M8/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C22C38/00-C22C38/60, H01M8/02, H01M8/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1207214 A2 (KAWASAKI STEEL CORP.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims; table 1; Steel No. 12 & JP 2002-212685 A	1-19
X	EP 1176220 A1 (KAWASAKI STEEL CORP.), 30 January, 2002 (30.01.02), Claims; table 1; steel symbol K & US 2002-36036 A1 & JP 2002-105605 A	1-19
X	JP 9-157801 A (Hitachi Metals, Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; table 1, steel No. 21 (Family: none)	1-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 October, 2003 (20.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10060

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-280103 A (Hitachi Metals, Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims; table 1; steel No. 13 (Family: none)	1-19
X	JP 10-237600 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims; table 2; steel No.17 (Family: none)	1-19
X	AT 4810 U1 (PLANSEE AG.), 26 November, 2001 (26.11.01), Claims; example 2 & EP 1263067 A2 & JP 2003-36868 A	1-19
P,X	WO 03/48402 A1 (ATI PROPERTIES INC.), 12 June, 2003 (12.06.03), Table 1; HEAT WC72 & US 2003-124019 A1	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00, C22C38/38, H01M8/02, H01M8/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C22C38/00-C22C38/60, H01M8/02, H01M8/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1207214 A2 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) 2002.05.22 CLAIMS TABLE1 STEELNo.12&JP 2002-212685 A	1-19
X	EP 1176220 A1 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) 2002.01.30 CLAIMS TABLE1 STEEL SYMBOL K&US 2002-36036 A1&JP 2002-105605 A	1-19
X	JP 9-157801 A (日立金属株式会社) 1997.06.17 特許請求の範囲 表 1 No.21 (ファミリーなし)	1-19
X	JP 10-280103 A (日立金属株式会社) 1998.10.20 特許請求の範囲 表 1 鋼No.13 (ファミリーなし)	1-19
X	JP 10-237600 A (住友金属工業株式会社) 1998.09.08 特許請求の範 囲 表 2 鋼No.17 (ファミリーなし)	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.10.03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

4K

9270

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	AT 4810 U1 (PLANSEE AKTIENGESELLSCHAFT) 2001.11.26 CLAIMS EXA MPLE2&EP 1263067 A2&JP 2003-36868 A	1 - 19
P, X	WO 03/48402 A1 (ATI PROPERTIES INC.) 2003.06.12 TABLE 1 HEAT WC72 &US 2003-124019 A1	1 - 19